

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-184425

(43)Date of publication of application : 28.06.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
H01M 8/10
// H01M 4/88

(21)Application number : 2001-315878 (71)Applicant : OMG AG & CO KG

(22)Date of filing : 12.10.2001 (72)Inventor : KOHLER JOACHIM

STARZ KARL-ANTON DR

WITTPAHL SANDRA

DIEHL MANFRED

(30)Priority

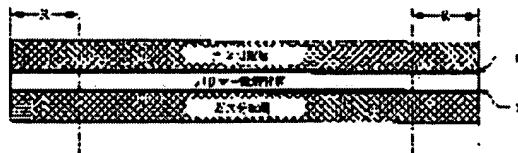
Priority number : 2000 10050467 Priority date : 12.10.2000 Priority country : DE

(54) MANUFACTURING METHOD OF MEMBRANE ELECTRODE UNIT FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a more secure method for machining a polymer electrolyte film having a thickness below 50 μ m into a membrane electrode unit.

SOLUTION: In the manufacturing method of the membrane electrode unit for a fuel cell having the polymer electrolyte membrane constituted such that the polymer electrolyte membrane forms a solid combined body together with a first catalyst layer and a first hydrophobic gas distribution layer on a first face and a second catalyst layer and a second hydrophobic gas distribution layer on a second face and each electrode catalyst, one or more kinds of solvents, proton transmission ionomer, and ink containing hydrophobic agent and pore forming agent as required are used to manufacture the catalyst layers, both catalyst layers are sequentially provided on the polymer



electrolyte film or the brought into contact with the membrane to support faces on the opposite sides of the film, respectively, while they are provided or are brought into contact with the polymer electrolyte membrane.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-184425

(P2002-184425A)

(43)公開日 平成14年6月28日 (2002.6.28)

(51)Int.Cl.
H 01 M 8/02
8/10
// H 01 M 4/88

識別記号

F I
H 01 M 8/02
8/10
4/88

テ-マ-ト*(参考)
E 5 H 01 8
5 H 02 6
C

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全10頁)

(21)出願番号 特願2001-315878(P2001-315878)
(22)出願日 平成13年10月12日 (2001.10.12)
(31)優先権主張番号 10050467.1
(32)優先日 平成12年10月12日 (2000.10.12)
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 501399500
オーエムジー アクチエンゲセルシャフト
ウント コンパニー コマンディートゲ
セルシャフト
OMG AG & Co. KG
ドイツ連邦共和国 ハーナウ ローデンバ
ッハ ショセー 4
(72)発明者 ヨアヒム ケーラー
ドイツ連邦共和国 ブルーフケーベル フ
エルトベルクシュトラーセ 17
(74)代理人 100061815
弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

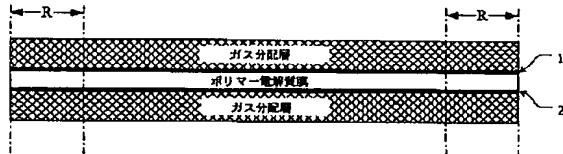
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池用の膜電極ユニットの製造方法

(57)【要約】

【課題】 50 μ mを下回る厚さを有するポリマー電解質膜を膜電極ユニットに加工することためのより確実な方法を提供すること

【解決手段】 ポリマー電解質膜を有する燃料電池用の膜電極ユニットを製造するにあたり、前記のポリマー電解質膜は第1の面で第1の触媒層及び第1の疎水化されたガス分配層と共に、及び第2の面で第2の触媒層及び第2の疎水化されたガス分配層と共に強固な結合体を形成し、前記の触媒層の製造のために、各電極触媒、1種以上の溶剤、プロトン伝導性イオノマー及び場合により疎水化剤及び気孔形成剤を含有するインキを使用する燃料電池用の膜電極ユニットの製造方法において、両方の触媒層をポリマー電解質膜上に順々に設置するか又は前記の膜と接触させ、その際、設置又は接触の間に膜のそれぞれ反対側の面を支持することを特徴とする燃料電池用の膜電極ユニットの製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリマー電解質膜を有する燃料電池用の膜電極ユニットを製造するにあたり、前記のポリマー電解質膜は第1の面で第1の触媒層及び第1の疎水化されたガス分配層と共に、及び第2の面で第2の触媒層及び第2の疎水化されたガス分配層と共に強固な結合体を形成し、前記の触媒層の製造のために、各電極触媒、1種以上の溶剤、プロトン伝導性イオノマー及び場合により疎水化剤及び気孔形成剤を含有するインキを使用する燃料電池用の膜電極ユニットの製造方法において、両方の触媒層をポリマー電解質膜上に順々に設置するか又は前記の膜と接触させ、その際、設置又は接触の間に膜のそれぞれ反対側の面を支持することを特徴とする燃料電池用の膜電極ユニットの製造方法。

【請求項2】 第1の面が自由に接近可能でありかつ第2の面が支持シートにより支持されているポリマー電解質膜を使用し、かつ次の工程：

- a) 膜の第1の面に第1の触媒層及び第1の疎水化されたガス分配層からなる結合体を製造する工程
- b) 膜の第2の面から支持シートを除去する工程
- c) 膜の第2の面に第2の触媒層及び第2のガス分配層からなる結合体を製造する工程

を有する、請求項1記載の方法。

【請求項3】 方法工程a)が次の工程

- a 1) 膜の第1の面を第1のインキを使用して第1の触媒層で被覆する工程、及び
- a 2) なお湿った触媒層上に第1のガス分配層を載置しつつこの結合体を乾燥する工程

から構成される、請求項2記載の方法。

【請求項4】 第1の触媒層を製造するためのインキは主に有機溶剤を含有する、請求項3記載の方法。

【請求項5】 方法工程c)が次の工程：

- c 1) 膜の第2の面を第2のインキを使用して第2の触媒層で被覆する工程、及び
- c 2) なお湿った触媒層上に第2のガス分配層を載置しつつこの結合体を乾燥する工程

から構成される、請求項4記載の方法。

【請求項6】 第2の触媒層を製造するためのインキは主に有機溶剤を含有する、請求項5記載の方法。

【請求項7】 方法工程c)が次の工程：

- c 3) 第2のガス分配層を第2のインキを使用して第2の触媒層で被覆する工程、及び
- c 4) 膜の第2の面におよび湿った触媒層を載置しつつこの結合体を乾燥する工程

から構成される、請求項4記載の方法。

【請求項8】 第2の触媒層を製造するためのインキは溶剤として主に水を含有する、請求項7記載の方法。

【請求項9】 第1の触媒層が膜電極ユニットのカソードを形成し、第2の触媒層が膜電極ユニットのアノードを形成する、請求項8記載の方法。

【請求項10】 方法工程c)が次の工程：

- c 5) 第2のガス分配層を第2のインキを使用して第2の触媒層で被覆し、前記被覆を乾燥する工程及び
- c 6) 膜の第2の面に前記の触媒層を載置する工程
- d) 全体の結合体を高めた温度でプレスする工程

から構成される、請求項4記載の方法。

【請求項11】 第2の触媒層を製造するためのインキは溶剤として主に水を含有する、請求項10記載の方法。

【請求項12】 第1の触媒層が膜電極ユニットのカソードを形成し、第2の触媒層が膜電極ユニットのアノードを形成する、請求項11記載の方法。

【請求項13】 方法工程a)及びc)が次の工程

- a 3) 第1のガス分配層を第1のインキを使用して第1の触媒層で被覆し、前記被覆を乾燥する工程、
- a 4) 第1の触媒層を有機イオノマー溶液で湿らせる工程、
- a 5) 膜の第1の面に湿らせた第1の触媒層を載置しつつこの結合体を乾燥する工程、
- c 7) 第2のガス分配層を第2のインキを使用して第2の触媒層で被覆し、前記被覆を乾燥する工程、
- c 8) 第2の触媒層を有機イオノマー溶液で湿らせる工程及び
- c 9) 膜の第2の面に湿らせた第2の触媒層を載置しつつこの結合体を乾燥する工程

から構成される、請求項2記載の方法。

【請求項14】 触媒層の製造のためのインキは溶剤として主に水を含有する、請求項13記載の方法。

【請求項15】 ガス分配層を、それぞれの触媒層と接触させる前に炭素を含有する疎水性均衡層で被覆する、請求項1から14までのいずれか1項記載の方法。

【請求項16】 触媒層を高めた温度で乾燥させた後に灌水させる、請求項15記載の方法。

【請求項17】 ポリマー電解質膜及びガス分配層をロール状製品の形で使用し、全体の方法進行を連続的に行う、請求項1から14までのいずれか1項記載の方法。

【請求項18】 触媒層を高めた温度で乾燥させた後に灌水させる、請求項17記載の方法。

【請求項19】 触媒層を、吹き付け、刷毛塗り又は印刷によりポリマー電解質膜に設置しつつガス分配層を設置する、請求項1記載の方法。

【請求項20】 触媒層を、燃料電池のために必要な面積で帯状のポリマー電解質膜上にスクリーン印刷を用いて設置し、ガス分配層を触媒層上に正確に適合するようにシートフィーダを用いて載置する、請求項1記載の方法。

【請求項21】 ポリマー電解質膜を触媒層の設置又は接触の前に水又は有機溶剤中で予備膨潤させる、請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に膜電極ユニットの連続的製造にも適した燃料電池用の膜電極ユニット(MEA)の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】膜電極ユニットは、両面にそれぞれ触媒層及び前記触媒層上にガス分配層が設けられているポリマー電解質膜からなる。触媒層の一方は水素の酸化のためのアノードとして構成されており、及び第2の触媒層は酸素の還元のためのカソードとして構成されている。ガス分配層は通常炭素繊維紙又は炭素繊維織物からなり、このガス分配層は反応ガスの反応層への良好な近接及びセル電流の良好な導出を可能にする。アノード及びカソード用の触媒層はプロトン伝導性ポリマー及びいわゆる電極触媒を含有し、この触媒はそれぞれの反応(水素の酸化もしくは酸素の還元)を接触的に促進する。触媒活性成分として有利に元素の周期表の白金族の金属が使用される。導電性担体材料の表面上に高度に分散した形で触媒活性の白金族金属を被着させた多数のいわゆる担体触媒が使用される。担体材料として微細粒のカーボンブラックが挙げられる。

【0003】ポリマー電解質膜はプロトン伝導性ポリマー材料からなる。この材料は以後短縮してイオノマーとして表す。スルホン酸基を有するテトラフルオロエチレンーフルオロビニルエーテルコポリマーを使用する方が有利である。この材料は、例えばDuPont社の商品名ナフィオン(Nafion[®])として市販されている。しかしながら他の特にフッ素化されたイオノマー材料、例えばスルホン化されたポリエーテルケトン又はアリールケトン又はポリベンズイミダゾールも使用できる。燃料電池中に使用するために、この膜は一般に10~200μmの厚さを有する。

【0004】この触媒層はたいていはペースト状の調製物を使用して、印刷、ブレード塗布、ローラー塗布又は吹き付け塗布によりポリマー電解質膜上に設置される。ペースト状の調製物は以後インキ又は触媒インキとして表す。この調製物は担体触媒の他に一般に可溶性のプロトン伝導性材料、複数の溶剤及び場合により高分散性の疎水性材料及び気孔形成剤を含有する。この触媒インキは使用する溶剤の種類に応じて区別することができる。主に有機溶剤を含有するインキ及び溶剤として主に水を使用するインキが存在する。ドイツ特許出願公開(DE-A1)第19611510号明細書は、主に有機溶剤を含有する触媒インキを記載しており、欧州特許出願公開(EP-A1)第0731520号は溶剤としてもっぱら水を使用する触媒インキを記載している。

【0005】ガス分配層は通常90%までの気孔率を有する粗大な気孔を有する炭素繊維紙又は炭素繊維織物からなる。カソードに生じる反応水がこの気孔系に溜まるのを回避するために、この材料は疎水性材料、例えばボ

リテトラフルオロエチレン(PTFE)の分散液で含浸させられる。PTFE-材料を溶融させるために、含浸に引き続き約340~370°Cで焼成する。触媒層とガス分配層との間の電気的接触を改善するために、頻繁に、ガス分配層のそれぞれの触媒層に向かう面を、多孔性で防水性でかつ同じく導電性であり、さらにある程度平滑な表面を有している、カーボンブラックとフッ素ポリマーとからなるいわゆる均衡層で被覆する。

【0006】燃料電池を電気的エネルギー源として利用するためには、多数の膜電極ユニットを相互に積層して配置して燃料電池スタックをにする。個々の膜電極ユニットの間にはいわゆる双極プレートが挿入され、この双極プレートは相応する通路を介して反応ガスを燃料電池の電極に供給し、生じる反応生成物を搬出する。さらに、この双極プレートはセル電流の供給及び導出を行う。

【0007】自動車の電気駆動のためにこの燃料電池を使用することは、膜電極ユニット用の大規模工業的生産方法が必要となる。

【0008】ドイツ特許出願公開(DE-A1)第19509749号明細書には、電極材料、触媒材料及び固体電解質膜からなる結合体の連続的製造方法が記載されており、この場合、電極材料、触媒材料及び固体電解質材料を有する触媒粉末から担体上の触媒層を製造する。この触媒層の担体上に向かう側は、固体の軟化のために加熱され、加圧しながら固体電解質膜上へドラムを用いて設置する。この工程は固体電解質膜の両側に対して行われるため、この方法は完全な膜電極ユニットを供給する。触媒層のための担体は、仕上がった膜電極ユニット中でガス分配層として用いられる。

【0009】WO97/50142では、ポリマー電解質膜を電極で連続的に被覆する方法が記載されており、この場合、帯状のポリマー膜を白金塩溶液を有する浴に通す。付着する塩を引き続きガス流中で又はもう一つの浴中で還元し貴金属にする。この方法は完全な膜電極ユニットを提供しない。

【0010】WO97/23916では、同様に材料結合体の連続的製造方法が記載されており、この場合、材料結合体は複数の機能性材料からなる。この結合体は例えば燃料電池に使用することができる。触媒層の製造のために、触媒材料を含有する特に液状の調製物(触媒インキ)を使用することができる。

【0011】さらに、WO97/23919では膜電極ユニットの製造方法を記載しており、ポリマー電解質膜、電極層及びガス分配層の結合体は連続的にロール法(Walzverfahren)で実施される。

【0012】米国特許第6074692号明細書は、同様に、相応する触媒インキを使用してポリマー電解質膜の両面を同時に触媒層で被覆する連続的方法を記載しているが、ガス分配層は設置していない。

【0013】膜電極ユニットの電気化学的出力は特にポリマー電解質膜の厚さに依存する。この膜が薄くなればそれだけその電気抵抗は少なくなる。現在では50～100μmの厚さを有する膜が膜電極ユニット用に使用される。この膜はその厚さが薄くなると共に次第に取扱が困難になるため、部分的に片面支持シートを用いて供給される。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、特に50μmを下回る厚さを有するポリマー電解質膜を膜電極ユニットに加工することためのより確実な方法を提供することであった。

【0015】

【課題を解決するための手段】前記課題は、ポリマー電解質膜を有する燃料電池用の膜電極ユニットを製造するにあたり、前記ポリマー電解質膜は第1の面で第1の触媒層及び第1の疎水化されたガス分配層と共に及び第2の面で第2の触媒層及び第2の疎水化されたガス分配層と共に強固な結合体を形成し、その際、触媒層の製造のために、それぞれの電極触媒、1以上の溶剤、プロトン伝導性のイオノマー及び場合により疎水化剤及び気孔形成剤を含有するインキを使用する、ポリマー電解質膜を有する燃料電池用の膜電極ユニットの製造方法により解決される。この方法は、両方の触媒層をポリマー電解質膜上に順々に設置するか又はポリマー電解質膜と接触させ、その際、設置又は接触の間に膜のそれぞれの反対側の面を支持することを特徴とする。

【0016】この方法は、ポリマー電解質膜とその両面に設置された電極とからなる膜電極ユニットの製造に関する。このポリマー電解質膜は以後短縮して膜として表す。この膜はプロトン伝導性イオノマーからなり、特定の厚さを有する。この膜は主に2つの向かい合う面により規定され、この面に膜電極ユニットの電極を設置する。膜の2つの向かい合う面は本発明の範囲内で膜の第1の面及び第2の面として表す。膜電極ユニットの電極は触媒層、及び、高多孔性の導電性炭素繊維織物又は炭素繊維紙からなるいわゆるガス分配層を有する。このガス分配層の厚さは通常100～400μmの間にある。アノード用の湿潤水及びカソードで反応水が気孔に溜まるのを回避するため、並びに反応媒体を触媒層へ供給及び搬出を保障するために、ガス分配層は疎水化されている。この疎水化はPTFE分散液（例えばDyneon社のHostafalon TF5235）で含浸し、乾燥し及び340°Cを上回る温度で焼成することにより行われる。

【0017】膜の両面の電極は相互に異なることができる。これは異なる触媒層並びに異なるガス分配層を有することができる。従って、本発明の範囲内で第1の触媒層及び第2の触媒層並びに第1のガス分配層及び第2のガス分配層は相互に異なる。アノードガス分配層は、カソードガス分配層よりもより高いPTFE濃度を有する

のが有利である。アノードガス分配層中のPTFE濃度は、カソードガス分配層中のPTFE濃度の約2倍高いのが有利である。アノードガス分配層用のPTFEの典型的な濃度は16質量%であり、カソードガス分配層用は8質量%である。

【0018】触媒層は多孔性であり、それぞれの電極触媒、一般に貴金属担体触媒、例えばカソード用にカーボンブラック上の白金(Plt/C)及びアノード用にカーボンブラック上の白金及びルテニウム(PlRu/C)及びプロトン伝導性イオノマーからなる。貴金属担体触媒の代わりに又はこれと組み合わせて貴金属黒粉(Edelmetall-Mohr)を使用することもできる。触媒層の製造のために貴金属触媒及びイオノマーを溶剤の使用下で注意深く混合してペーストにする。このペーストを以後インキとして表す。触媒インキはさらになお気孔形成剤及び疎水化剤、例えばPTFE分散液を含有することができる。本発明の範囲内で、主に、つまりインキの総質量に対して50質量%より多くの有機溶剤を含有するインキと、主に水を含有するようなインキとは区別される。

20 主に有機溶剤を含有するインキは例えばドイツ特許出願公開(DE-A1)第19611510号明細書及びドイツ特許出願公開(DE-A1)第19810485号明細書及びドイツ特許出願公開(DE-A1)第19837669号明細書に記載されている。「水性」インキは、欧州特許出願(EP-A1)及び公開前のドイツ特許出願P10037074.8号明細書に開示されている。

【0019】触媒層はインキの使用下で、印刷、刷毛塗り、吹き付け塗布又は他の公知の被覆技術によって膜上に設置することができる。この場合、本発明の範囲内で膜の被覆という。その後にガス分配層を触媒層と接触させる。これとは別に、触媒層をガス分配層上に設置し、引き続きこの触媒層を膜上に載置することもできる。この場合、以後触媒層と膜との接触という。

【0020】本発明による方法において重要なのは、反対側の面を触媒層で被覆するか又は触媒層と接触させる場合に、ポリマー電解質膜がそれ一方の面で支持されていることである。それにより、膜は少なくとも後の電極の領域内で支持体と共に少なくとも一時的に固体の結合体を形成することを意味する。この支持体は反対側を触媒層で被覆する間に膜の反りを十分に抑制するという課題を有する。従って、この支持体は方法において使用する溶剤に対して安定性でなければならず、溶剤によりわずかに膨潤を有するだけでなければならぬ。一時的な支持体は例えばポリエチレンからなる支持シート（支持シートの厚さは約50～100μm）であり、この支持シートは第1の触媒層の設置の間この膜を安定化し、かつ第2の触媒層の設置の前に取り外される。第2の触媒層の設置の際に、第1の触媒層上に設置されたガス分配層が支持体の機能を果たすことができ

る。このため、第2の触媒層の設置の前に、膜、第1の触媒層及び第1のガス分配層の間に固体の結合体が製造される必要がある。

【0021】この方法の実施のために、第1の面が自由に近接可能でありかつ第2の面が支持シートより支持されている膜から出発するのが有利である。この方法はこの場合次の工程を有する：

- a) 膜の第1の面に第1の触媒層及び第1の疎水化されたガス分配層からなる結合体を製造する工程、
- b) 膜の第2の面から支持シートを除去する工程、
- c) 膜の第2の面に第2の触媒層及び第2のガス分配層からなる結合体を製造する工程。

【0022】この方法の特別な実施態様において、方法工程a)は次の工程から構成される：

- a 1) 膜の第1の面を第1のインキを使用して第1の触媒層で被覆する工程、及び
- a 2) なお湿った触媒層上に第1のガス分配層を載置しつつの結合体を乾燥する工程。

【0023】この場合、第1の触媒層の製造のために主に有機溶剤を含有するインキを使用するのが有利である。この有機溶剤は水をベースとするインキよりも膜をより強く膨潤させる。このより強い膨潤は、膜と触媒層との間の結合をさらに改善する。この理由から、本発明の範囲内で、膜に触媒層を直接被覆する全ての方法工程では主に有機溶剤を含有するインキを使用する。

【0024】結合体の乾燥は、50～100、有利に70℃の温度で行い、膜、第1の触媒層及び第1のガス分配層間に強固な結合体が生じる。乾燥後にこの結合体は水浴中で高めた温度で、有利に80℃で灌水させ、場合によりなお完全に除去されていない溶剤を触媒層から洗い流す。

【0025】方法工程c)は工程a)と同様に2つの方法から構成される、つまり次の工程から構成される：

- c 1) 膜の第2の面を第2のインキを使用して第2の触媒層で被覆する工程、及び
- c 2) なお湿った触媒層上に第2のガス分配層を載置しつつの結合体を乾燥する工程。

【0026】この場合でも、第2の触媒層の製造のために主に有機溶剤を含有するインキを使用するのが推奨される。

【0027】触媒層で膜を被覆することに関して上記した対称的方法の代わりに、若干の適用の場合には、第2の触媒層を膜に直接設置するのではなく、第2の触媒層をまず第2のガス分配層に設置し、次いでなお湿った触媒層を膜の第2の面に載置するのが有利である。従って、この方法工程c 3)及びc 4)は次のようになる：

- c 3) 第2のガス分配層を、第2のインキを使用して第2の触媒層で被覆し、及び
- c 4) 膜の第2の面におよび湿った触媒層を載置しつつの結合体を乾燥する工程。

【0028】この方法の場合、第2の触媒層の製造のために溶剤として主に水を含有するインキを使用するのが有利である。それにより、疎水性のガス分配層の被覆の際にインクがガス分配層の気孔系に侵入せず、後の燃料電池の出力に不利な影響を及ぼすことを阻止する。

【0029】上記のように、有機溶剤ベースのインキを使用して両方の触媒層で膜を対称的に直接被覆する場合に、まず最初に後のアノードに対する触媒層又は後のカソードに対する触媒層を設置しても、最終的な燃料電池の出力には影響ない。それに対して、非対称の方法バリエーションの場合には、方法の工程a)においてアノード触媒ではなくカソード触媒をポリマー電解質膜に直接設置する場合に最終的な燃料電池はより良好な電気的出力を示すことが観察された。このアノード触媒はつまりこの場合工程c)において第2のガス分配層上に設置される。

【0030】もう一つの方法バリエーションの場合、方法工程c)は次の工程c 5)及びc 6)から構成される：

- c 5) 第2のガス分配層を第2のインキを使用して第2の触媒層で被覆し、前記被覆を乾燥する工程及び
- c 6) 膜の第2の面に前記の触媒層を載置する工程

d) 全体の結合体を高めた温度でプレスする工程。

【0031】このバリエーションは、第2のガス分配層を先行する作業工程において第2の触媒層で被覆し、後の使用のためにここで提案された方法において中間貯蔵することができる。膜との結合体はこの場合、圧力及び温度の適用により製造される。適用すべき圧力は有利に1～100barである。良好な結果は70barの圧力で、130℃の温度で達成される。

【0032】この場合にも、触媒インキについての溶剤の選択に関してなされた記載及びアノード及びカソード触媒の設置の順序に関する記載が通用する。

【0033】膜と第2の触媒で被覆された第2のガス分配層との間の結合体の製造のために圧力及び温度の適用は、第2の触媒層をイオノマー溶液で湿らせる場合に行わなくてよい。この場合、結合体の製造のために高めた温度での乾燥工程が必要なだけである。

【0034】この方法は、この場合、両方の触媒層をまずそれぞれのガス分配層上に設置し、その後で膜との結合体を製造することに拡張できる。この方法バリエーションの場合、従って、方法工程a)及びc)が次の工程から構成される：

- a 3) 第1のガス分配層を第1のインキを使用して第1の触媒層で被覆し、前記被覆を乾燥する工程、
- a 4) 第1の触媒層を有機イオノマー溶液で湿らせる工程、
- a 5) 膜の第1の面に湿らせた第1の触媒層を載置しつつの結合体を乾燥する工程、
- c 7) 第2のガス分配層を第2のインキを使用して第

2の触媒層で被覆し、前記被覆を乾燥する工程、
c 8) 第2の触媒層を有機イオノマー溶液で湿らせる工程及び

c 9) 膜の第2の面に湿らせた第2の触媒層を載置し、この結合体を乾燥する工程。

【0035】疎水化されたガス分配層に触媒層を直接被覆するため、この場合、溶剤として主に水を含有するインキを使用することが推奨される。

【0036】ガス分配層と触媒層との結合を改善するために、疎水化されたガス分配層は触媒層と接触される面に炭素含有の疎水化された均衡層を設けることが有利である。均衡層の作成のために、カーボンブラックとPTFEとからなるペーストを使用し、これをガス分配層上に設置した後に乾燥し、焼成する。PTFEを溶融させるこの焼成の際に、340～370°Cの温度が適用される。

【0037】さらに、触媒層の設置の前又は触媒層との接触の前に膜を水又は有機溶剤中であらかじめ膨潤させる場合が触媒層と膜との間の結合にとって有利である。

【0038】この提案された方法は、使用すべき電解質膜が50μmより薄い厚さを有する場合に燃料電池の膜電極ユニットの個々の製造のために適している。しかしながら、この方法の利点は、薄い膜を用いて膜電極ユニットを簡単に製造する点で、連続的な製造方法に移行させる場合に特に有利である。

【0039】提案された方法は次に実施例及び図面を用いて詳細に説明する。

【0040】図1及び2は、提案された方法により製造することができる膜電極ユニットの2つの異なる実施態様である。触媒層は図面中でそれぞれ符号(1)及び(2)で示されている。

【0041】図1は膜電極ユニットを示し、これは膜を触媒層及びガス分配層と全面接触させた場合に得られる。これは例えば簡単な連続的プロセスにより作成できる。膜及びガス分配層はこの場合ロール状製品として使用され、全面で触媒層で被覆され、相互に結合している。この場合得られた、膜、触媒層及びガス分配層からなる帯状のラミネートを引き続き所望の膜電極ユニットのサイズに裁断する。燃料電池を組み立てる前に、膜電極ユニットは取り囲む周辺区域(図1においてRで示す)においてポリマー又は接着剤で含浸させることにより密閉し、反応ガスが横方向へ漏れ出るのを防止する。

【0042】図2は、膜が設置された触媒層及びガス分配層よりも大きく、取り巻く周辺部(図2においてRで示す)が形成されている膜電極ユニットを示す。

【0043】燃料電池を組み立てる前に、周辺部Rに封止材を設置することにより膜電極ユニットを密封する。提案された方法により図2に示す膜電極ユニットを連続的に作成するために、帯状の膜上で燃料電池のために必要な面積内で触媒層を印刷技術、例えばスクリーン印刷

を用いて設置し、ガス分配層をシートフィーダを用いて触媒層に正確に適合するように載置し、触媒層との結合体を製造しなければならない。

【0044】提案された方法を膜電極ユニットの連続的製造に適用することを図3により詳説する。図3は特許請求の範囲により定義された方法による膜電極ユニットの連続的製造補ための製造装置の例示した構成を示すだけである。(3)により図3において支持体シートで支持された帯状のポリマー電解質膜を表し、これはロール(10)により巻き出され、膜電極ユニットの製造後にロール(11)により巻き取られる。(4)により膜の自由に接近可能な第1の面を表し、第2の面はラミネートされた支持シートにより保護されている。(20)～(25)により処理ステーションを表し、この中で実現化すべき方法に応じて多様な処理が行われる。

【0045】この方法の可能な実施態様において、支持された膜を処理ステーション(20)内でまず水浴中であらかじめ膨潤し、その後、自由に接近可能な第1の面(4)上を第1の触媒層で全面被覆する。この処理の間、この膜は膜の第2の面上の支持シートにより支持される。第1のガス分配層を帯状製品としてロール(12)から巻き出し、変向ドラム(13)を用いてなお湿った触媒層上に載置する。処理ステーション(21)中では、この触媒層を約70°Cの温度で乾燥させ、それにより膜の第1の面、第1の触媒層及び第1のガス分配層の間に結合体が製造される。

【0046】この方法の所望の製造深さに応じて、ガス分配層を処理ステーション(24)中で疎水化し、及び場合により均衡層を設置するか又は疎水化剤及び場合により均衡層を用いてあらかじめ完成させたロール状製品としてロール(12)からこの方法に供給することができる。

【0047】膜、第1の触媒層及び第1のガス分配層の間に結合体を製造することにより、この膜を第1の面で支持する。従って、膜の第2の面の支持シートを変向ドラム(14)を用いて膜から取り外し、ロール(15)に巻き取る。その後、処理ステーション(22)中で第2の触媒層を膜の第2の面に設置する。この被覆の間に、膜は第1のガス分配層を用いてすでに製造された結合体により支持される。変向ドラム(17)により第2のガス分配層をなお湿った第2の触媒層上に載置する。処理ステーション(23)中で第2の触媒層を約70°Cで乾燥することにより、膜、第2の触媒層及び第2のガス分配層の間に結合体を製造する。

【0048】第2のガス分配層は帯状の形でロール(16)から巻き出される。第1のガス分配層の場合と同様に、第2のガス分配層はあらかじめ完成させてロール(16)から巻き出すか又はロール状の炭素紙又は炭素繊維から疎水化により及び場合により均衡層で被覆することにより処理ステーション(25)中で製造すること

ができる。

【0049】図3の製造装置は特許請求の範囲内で、前記した方法の多様な変更が可能である。第2の触媒層を膜の第2の面に直接設置する必要はない。むしろ請求項7に従って、第2の触媒層をガス分配層上に印刷し、次いでお湿った状態で膜と接触させることができる。この場合には、ガス分配層用の処理ステーション(25)は第2の触媒をガス分配層上に設置することも内容とする。

【0050】同様に両方のガス分配層は先行する製造工程でそれぞれの触媒層で被覆し、乾燥することができる。この触媒を設置したガス分配層をロール状製品(ロール(12)及び(16))として図3の製造装置に供給する。処理ステーション(24)及び(25)中で触媒層を有機イオノマー溶液で湿らせ、引き続きドラム(13)及び(17)を用いて膜上に載置する。処理ステーション(21)及び(23)は乾燥ステーションを有するだけである。処理ステーション(22)は無くてもよく、処理ステーション(20)はこの場合、膜の予備膨潤のための水浴を有するだけである。

*20

カソードインキの組成：

Pt担体触媒(カーボンブラック上Pt40質量%、Dmc ² 社)	13.0g
Nafion ^(R) 溶液(水中10質量%)	41.0

g

水(脱塩水)	36.0g
ジプロピレングリコール	10.0g
	100.0g

アノードインキの組成：

PtRu担体触媒(カーボンブラック上PtRu40質量%: Pt26.4質量%、Ru13.6質量%; US6007934による触媒)	11.0g
Nafion ^(R) 溶液(ジプロピレングリコール(PG)中10質量%)	36.0g

g

水(脱塩水)	11g
ジプロピレングリコール	42.0g
	100.0g

上記のカソードインキは溶剤として主に水を含有し、アノードインキは溶剤として主にジプロピレングリコールを含有する。

【0055】ジプロピレングリコール中のNafion溶液(Nafion: プロトン形のスルホン酸基を有するテトラフルオロエチレン-フルオロビニルエーテル-コポリマー)を、市販の低沸点アルコール中のNafion溶液(DuPont社)からアルコールを留去し、ジプロピレングリコール中のNafionの溶液を製造する。この溶液中に触媒を懸濁させる。

【0056】一方の面がポリエチルからなるラミネートされたシートにより支持されている30μmの厚さのポリマー電解質膜を、まず自由に接近可能な面にアノードインキで被覆した。まだ湿っているアノード層上に疎水化した炭素繊維紙(Toray TGPH-060; 厚さ200μm)

40

50

*【0051】図3の製造装置を用いて図2に示した膜電極ユニットを製造する場合、触媒層は所望のパターンで膜上に設置される。一方で部材(12)、(13)及び(24)を用いて、かつ他方で部材(16)、(17)及び(25)を用いたガス分配層の供給は、あらかじめ裁断されたガス分配層の適当なシートフィーダに代えられ、この裁断されたガス分配層を触媒層上に正確に適合するように載置する。

【0052】これとは別に、すでに触媒で被覆されかつ裁断されたガス分配層を使用することができ、このガス分配層は膜上に載置する前にイオノマーの有機溶液で湿らせ、それによりイオノマー溶液の乾燥後に膜と触媒付与したガス分配層との間に強固な結合体が製造される。

【0053】

【実施例】次の例により本発明による方法をさらに詳説する。

【0054】例1：提案された方法により膜電極ユニットを製造するために、次の組成を有する触媒インキを製造する：

を載置した。その後、膜、アノード層及びガス分配層の間の結合体を70°Cと90°Cで2段階の乾燥により製造した。引き続きこの結合体を80°Cの熱水中で灌水した。最終的なアノード層の白金負荷量は0.21mg Pt/cm²であった。

【0057】別の作業工程で、第2のガス分配層(疎水化された炭素繊維紙; Toray TGPH-060)をカソードインキで被覆し、70°Cと90°Cとの2段階で乾燥した。引き続きこのカソード層を支持シートの除去後に膜の第2の面上に載置し、この結合体を130°C及び70barの圧力でのホットプレスにより製造した。この触媒層は0.37mg/cm²の白金負荷量を示した。

【0058】例2：この例中では、カソードインキを主に有機溶剤(ジプロピレングリコール)で調製し、アノードインキを主に水で調製した。これらのインキの組成

は次の表に示した。

* * 【0059】

カソードインキの組成：

Pt担体触媒（カーボンブラック上Pt40質量%、Degussa-Huels社）	11.0 g
Naftion ^(R) 溶液（ジプロピレンジコール（PG）中10質量%）	36.0 g
水（脱塩水）	11 g
ジプロピレンジコール	42.0 g
	100.0 g

アノードインキの組成：

PtRu担体触媒（カーボンブラック上PtRu40質量%：Pt26.4質量%、Ru13.6質量%；US6007934による触媒）	11.0 g
Naftion ^(R) 溶液（水中10質量%）	41.0 g
水（脱塩水）	36.0 g
ジプロピレンジコール	10.0 g
	100.0 g

一方の面がポリエスチルからなるラミネートされたシートにより支持されている30 μmの厚さのポリマー電解質膜を、まず自由に接近可能な面にカソードインキで被覆した。まだ湿っているカソード層上に疎水化した炭素繊維紙（Toray TGPH-060）を載置した。その後、膜、カソード層及びガス分配層の間の結合体を70 °Cと90 °Cで2段階の乾燥により製造した。引き続きこの結合体を80 °Cの熱水中で灌水した。最終的なカソード層の白金負荷量は0.26 mg/Pt/cm²であった。

【0060】別の作業工程で、第2のガス分配層（疎水化された炭素繊維紙：Toray TGPH-060）をアノードインキで被覆し、70 °Cと90 °Cとの2段階で乾燥した。引き続きこのアノード層を支持シートの除去後に膜の第2の面上に載置し、この結合体を130 °C及び70 barの圧力でのホットプレスにより製造した。この触媒層は0.26 mg/cm²の白金負荷量を示した。

【0061】電気化学的試験

例1及び例2により製造した膜電極ユニットを、50 cm²の活性セル面積でPEM-燃料電池-試験セルに取り付けた。

【0062】出力テストの場合、アノードガスとしてH₂ 45%、N₂ 31%、CO₂ 21%、CO 50 ppmのガス混合物を、3%の空気のエアブリードを用いて使用した。カソードガスとして空気を使用した。セル温度は70 °Cであった。アノードの湿潤を85 °Cで、カソードの湿潤を55 °Cで行った。運転ガスの圧力は1 bar（絶対）であった。ガスの化学量論は1.1（アノードガス）及び2.0（カソードガス）であった。

【0063】電流密度に依存する空気運転で測定したセ

ル電圧を図4に示した。ポリマー膜をカソード側（例2）に直接被覆した場合に、セルの出力データは全体の電流密度領域にわたり、アノード側（例1）に直接被覆した場合よりも良好であることが明らかである。この効果は、例2の触媒インキの貴金属負荷量が例1のものよりも少ないのでよりいっそう有効である。触媒インキの溶剤によって、ポリマー膜に直接被覆する場合にポリマー膜はあらかじめ膨潤し、この膨潤が隣接する触媒粒子の良好な包み込みもしくは接触を生じさせる。カソードでの過電圧ポテンシャルにより水素を用いて運転する燃料電池の著しい出力損失のために、触媒と膜との間の改善された結合のセル出力に関する影響はカソード触媒の場合がアノード触媒の場合よりも大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】張り出している膜がない膜電極ユニットの構造の断面図

【図2】張りだしている膜がある膜電極ユニットの構造の断面図

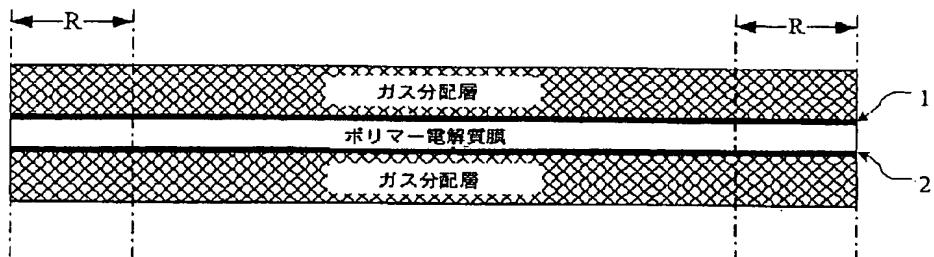
【図3】膜電極ユニットの連続的製造のための原則的な装置を示す略図

【図4】本発明により製造された膜電極ユニットの電気化学的出力をグラフで示す図

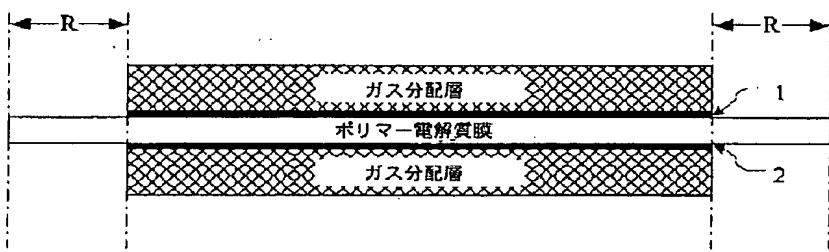
【符号の説明】

1, 2 触媒層、3 ポリマー電解質膜、4 膜の第1の面、5 膜の第2の面、10, 11, 12, 15, 16 ロール、13, 14, 17 ドラム、20, 21, 22, 23, 24, 25 処理ステーション

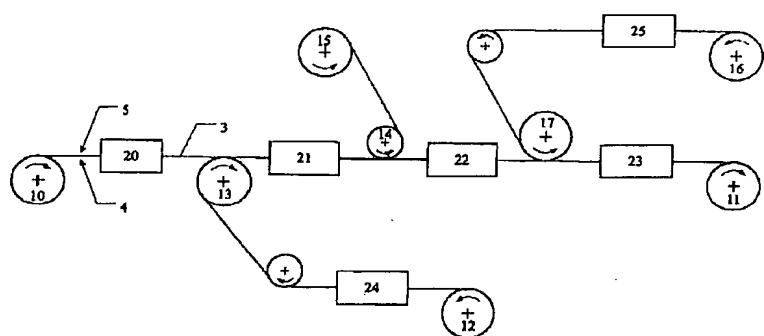
【図1】



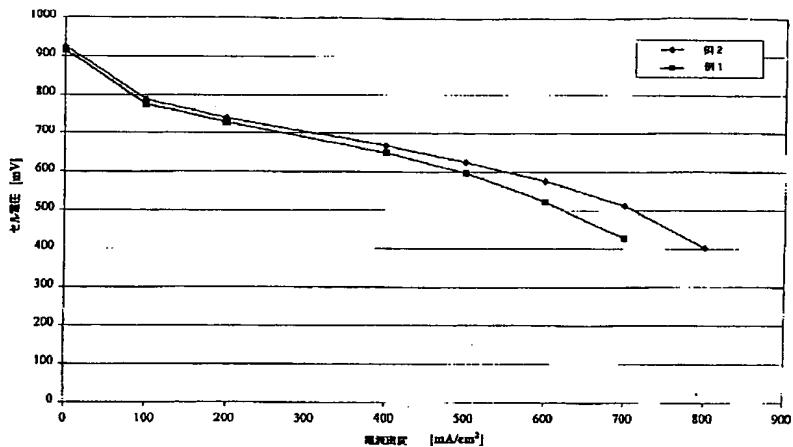
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 カール-アントン シュタルツ
ドイツ連邦共和国 ローデンバッハ アド
ルフーライヒヴァイン-シュトラーセ 12
(72)発明者 ザンドラ ヴィットバル
ドイツ連邦共和国 オーベルツハウゼン
ビルケンヴァルトシュトラーセ 20ペー

(72)発明者 マンフレート ディール
ドイツ連邦共和国 フランクフルト ツォ
イレッカーア 40
F ターム(参考) SH018 AA06 AS02 AS03 BB01 BB03
BB06 BB08 BB12 CC06 EE03
EE08 EE18 HH08
SH026 AA06 BB01 BB02 BB03 BB04
EE05 EE18 HH08